

[JP-2002-37614A]

Title:

**FILAMENT CARBON AND METHOD OF PRODUCING IT USING
HYDROTHERMAL SYNTHESIS**

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide filament carbon and a method for synthesizing a nanotube from a hydrothermal C-O-H fluid in the presence of a metal catalyst.

SOLUTION: The closed carbon nanotube that is multi-layered and has open ends is obtained by employing a mixture of a polyethylene/water, fullerene/ water, an organic solvent/water, or amorphous carbon/water in the presence of Nickel at 500-900°C under the pressure of 30-200 Mpa, based on a novel method of hydrothermal crystalization. The nanotube including a layered wall having a thickness of a several carbons to hundred carbons is formed. Each nanotube has a small wall thickness which is approximately 10% of a large inside diameter as an important characteristic. A neatly arranged graphite structure which corresponds to that shown in TEM having a high degree of resolution is shown in a single nanotube by Raman Microscopic Spectroscopy.

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-37614
(P2002-37614A)

(43)公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	4 L 0 3 7
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L 外国語出願 (全 49 頁)

(21)出願番号 特願2000-222832(P2000-222832)

(22)出願日 平成12年7月24日(2000.7.24)

(71)出願人 599073917

財団法人かがわ産業支援財団
香川県高松市林町2217番地43

(71)出願人 592105701

吉村 昌弘
神奈川県綾瀬市寺尾中1丁目6番12号

(72)発明者 吉村 昌弘

神奈川県横浜市緑区長津田4259 東京工業
大学内

(74)代理人 100102314

弁理士 須藤 阿佐子

最終頁に続く

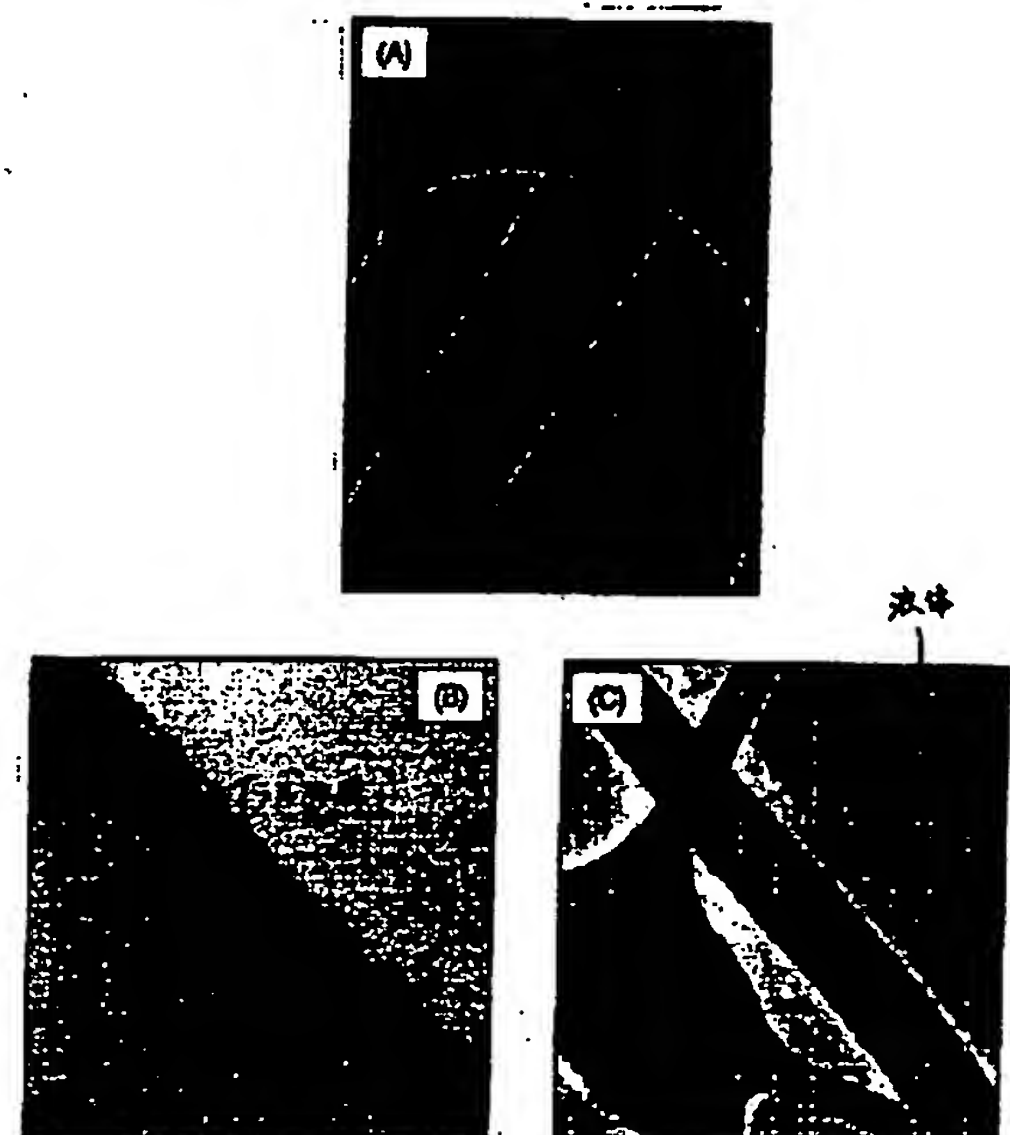
(54)【発明の名称】 フィラメント状カーボン及びその水熱合成

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 フィラメント状カーบอนを提供すること、及び金属触媒の存在下で水熱C-O-H流体からナノチューブの合成を行うこと。

【解決手段】 新規な方法である水熱合成に基づき、温度500-900℃、圧力30-200MPaにおいて、ニッケルの存在下でポリエチレン/水の混合物、フラーレン/水の混合物、有機溶媒/水の混合物あるいは非晶質カーボン/水の混合物を用いることによって、多層で、開放端を有する、閉じたカーボンナノチューブが得られた。数個から100個のカーボン層の壁厚を有するナノチューブが生成された。すべての水熱ナノチューブの重要な特徴として、大きな内径20-500nmの約10%である小さい壁厚を有している。単一ナノチューブのラマン顕微分光分析は、高解像度TEMと合致するよく揃ったグラファイト構造を呈する。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】水熱反応条件下で形成されたフィラメント状カーボン。

【請求項2】前記フィラメント状カーボンは多層構造で、開放端を有する、閉じたカーボンナノチューブである請求項1に記載のフィラメント状カーボン。

【請求項3】前記ナノチューブは数個から100個のカーボン層の壁厚で生成される請求項2に記載のフィラメント状カーボン。

【請求項4】前記ナノチューブは、重要な特徴として大きな内径20-500nmの約10%である小さい壁厚を有している請求項2または3に記載のフィラメント状カーボン。

【請求項5】前記ナノチューブは、ラマン顕微分光分析により、高解像度TEMと合致するよく揃った微晶質グラファイト構造を呈する請求項2、3または4に記載のフィラメント状カーボン。

【請求項6】前記水熱反応条件はポリエチレン/水の混合物で与えられる請求項1、2、3、4または5に記載のフィラメント状カーボン。

【請求項7】前記水熱反応条件はニッケルの存在下におけるポリエチレン/水の混合物で与えられる請求項1、2、3、4または5に記載のフィラメント状カーボン。

【請求項8】前記水熱反応条件は温度500-900℃、圧力30-200MPaで、ニッケルの存在下におけるポリエチレン/水の混合物で与えられる請求項1、2、3、4または5に記載のフィラメント状カーボン。

【請求項9】前記水熱反応条件はフラーレン/水の混合物で与えられる請求項1、2、3、4または5に記載のフィラメント状カーボン。

【請求項10】前記水熱反応条件は有機溶媒/水の混合物で与えられる請求項1、2、3、4または5に記載のフィラメント状カーボン。

【請求項11】前記水熱反応条件は非晶質カーボン/水の混合物で与えられる請求項1、2、3、4または5に記載のフィラメント状カーボン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水熱反応条件下で形成されたフィラメント状カーボンに関する。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブ [S. Iijima, MR S Bull. 19, 43-49 (1994)] は、新たな技術及び装置において今後使用される可能性が高く、現在研究され且つ合成が試みられている最も注目度の高い新材料の一つである。特に、多層カーボンナノチューブ (MWNT) は、それらのサイズを幅広い範囲で変えられ、複合物、水素貯蔵体 [P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, Science 285, 91-93 (1999)]

、ナノアクチュエータ [R. H. Baughman, et al., Science 284, 1340-44 (1999)]

、及びナノ

ロッド/ナノワイヤ用テンプレート [P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, Nature 375, 564-567 (1995)] を含むさまざまな応用を可能とする点で興味深い。多層カーボンナノチューブは、次世代の電子的なナノデバイスでも用いられるであろう [S. Saito, Science 278, 77-78 (1997)]。ナノチューブの電子的及び機械的特性のユニークな組み合わせは [P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, W. A. d. Heer, Science 283, 1513-1516 (1999)] は、ナノチューブをマイクロ電子-機械システム (MEMS) にとって魅力あるものにしている [O. Inganäs, I. Lundström, Science 284, 1281-1282 (1999)]。

【0003】しかしながら、MWNT の生産は厄介で、高温など環境に優しくないプロセスを含んでいる [D. T. Colbert, et al., Science 266, 1218-1222 (1994)]。更に、現時点における収率は極めて低いため、それらの素材は非常に高価である。カーボンナノチューブの潜在的な応用可能性を実現するためには、収率を高めて製造コストを削減すると共に、ナノチューブの幾何学的特性 (形状、長さ、直径及び壁厚) に対するより優れた制御が可能となるように、合成技術が改良されねばならない。

【0004】現在のところ、カーボンアーク放電法が最も広く使われている。この方法で作製されたナノチューブは、制御下での酸化 [P. M. Ajayan, et al., Nature 362, 522-525 (1993)] あるいは湿式化学法 [S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, Nature 372, 159-(1994)] によって純化する必要がある。しかし、高温、電場、蒸気及び真空は、カーボンナノチューブを作製するための必須の条件ではない。カーボンナノチューブの電気化学的合成が、熔融 LiCl 中で比較的低い温度 (600℃) において成功した [W. K. Hsu, et al., Nature 377, 687 (1995)]。

【0005】物質の水熱合成は、他の方法と比べて多くの利点を有している。すなわち水熱合成は、環境に優しく、安価で、各種平衡のための自由エネルギーを減少可能とし、他の条件下では安定でない相の合成を可能とする。超臨界水は、圧力下での異なる化学現象、液体状態におけるよりも高い拡散性、質量の輸送を容易とする低粘性度、及び密度と溶解力の容易な変化を可能とする高い圧縮性をもたらす [M. Siskin, R. Katritzky, Science 254, 231-237 (1991)]。本発明者によって発見されたように、非晶質カーボンの被覆が高圧高温水中で形成可能である [Y. G. Gogotsi, M. Yoshimura, Nature 367, 628-630 (1994)]。その後、ダイヤモンドの水熱合成が報告された [X.-Z. Zhao, R. Roy, K. A. Cherian, A. Badzian, Nature 385, 513-515 (1997)]。水熱カーボンの形成が比較的低い温度 (> 200℃) 及び中程度の圧力 (10-100 MPa) 下で発生可能なこと [Y. G. Gogotsi, M. Yoshimura, Nature 367, 628-630 (1994)] を考慮

すれば、この方法は非常に有効と思われる。カーボンフィラメントの水熱合成[Y. G. Gogotsi, K. G. Nickel, Carbon 36, 937-942 (1998)]は、基板上のよく揃った配列[Y. G. Gogotsi, 「ナノ構造カーボン被覆」、G.-M. Chow, Ed., 「ナノ構造膜及び被覆に関するNATO ARW」、Santorini, ギリシャ (Kluwer, Dordrecht, 1999) 発行]を含め、複雑なカーボン構造の成長に関する水熱合成の潜在的な可能性を実証した。しかしながら、それらのフィラメントは周期的な円錐状の空所を含み、一般的なMWCNTよりも厚かった[Y. G. Gogotsi, K. G. Nickel, Carbon 36, 937-942 (1998)]。

【0006】フラーレン[Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. 「C₆₀: ブックミンスターフラーレン (Buckminsterfullerene)」, Nature 318, 162-163 (1985).] 及びフラーレン関連物質、例えばナノチューブ[Iijima, S., 「グラファイトカーボンのラセン状マイクロ細管」、Nature 354, 56-58 (1991)]は、多くの応用分野があるため世界中の研究者の興味を大きく惹きつけた。カーボンナノチューブは、高い固有強度及び高い固有剛性を有することから補強繊維としての使用が考えられている[Rao, C. N. R., Seshadri, R., Govindaraj, A. & Sen, R. 「フラーレン、ナノチューブ、オニオン、及び関連カーボンの構造」、Mater. Sci. & Eng. R-Reports 15, 209-262 (1995)]。さらにそれらの物質は、次世代の電子ナノデバイスにおいても非常に有用で[Collins, P. G., Zettl, A., Bando, H., Thess, A. & Smalley, R. E. 「ナノチューブデバイス」、Science 278, 100-103 (1997)]、他の無機ナノチューブ/ナノワイヤ用のテンプレート[Ajayan, P. M., Stephan, O., Redlich, P. & Colliex, C. 「金属酸化物ナノ複合物及びナノ構造用の除去可能テンプレートとしてのカーボンナノチューブ」、Nature 375, 564-567 (1995)]、水素貯蔵体[Chen, P., Wu, X., Lin, J. & Tan, K. L. 「周囲圧力及び中程度の温度下でのアルカリ注入カーボンナノチューブによるH₂の高摂取」、Science 285, 91-93 (1999)]、ナノアクチュエータ[Baughman, R. H. et al. 「カーボンナノチューブアクチュエータ」、Science 284, 1340-44 (1999)]などとしての使用が考えられる。フラーレンの応用分野には、エネルギー生成、触媒作用、超伝導体、光伝導体、光学的リミッタなどが含まれる[Rao, C. N. R., Seshadri, R., Govindaraj, A. & Sen, R. 「フラーレン、ナノチューブ、オニオン、及び関連カーボンの構造」、Mater. Sci. & Eng. R-Reports 15, 209-262 (1995), Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G. 「電子材料としてのフラーレン及びフラーレン誘導固体」、Ann. Rev. Mater. Sci. 25, 487-523 (1995)]。まだ知られていない特性及び用途を持つ新たなフラーレンベース化合物の生成の可能性が、フラーレンベースの研究をより一層魅力あるものとしている[Tenne,

R. 「注入不純物及び異種原子を含むフラーレン様構造及びナノチューブ」、Adv. Mater. 7, 965-995 (1995)]。従って、多くの研究者たちが天然に発生するフラーレンとナノチューブを探求し、それら新たな炭素物質生成のための低温低コストの合成技術を追求してきたのは驚くべきことではない。フラーレンは、例えば電弧法[Kratschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. & Huffman, D. R. 「固体C₆₀: 炭素の新形態」Nature 347, 354-358 (1990)]、パルス状レーザまたは収束太陽光、炭素の直接誘導加熱、あるいはすすを出す炭化水素炎[Lieber, C. M. & Chen, C. C. 「フラーレン及びフラーレンベース物質の作成」、Solid State Phys. 48, 109-148 (1994)]など、自然界では滅多に生じない極端な条件下で合成可能である。カーボンナノチューブの作製は中でも、カーボンアーク放電法[Ebbesen, T. W. & Ajayan, P. M. 「カーボンナノチューブの大規模合成」、Nature 358, 220-221 (1992), Ebbesen, T. W. 「カーボンナノチューブ」、Ann. Rev. Mater. Sci. 24, 235-264 (1994).]、カーボンの蒸着[Ebbesen, T. W. 「カーボンナノチューブ」、Ann. Rev. Mater. Sci. 24, 235-264 (1994)]、及び有機化合物の触媒あるいはプラズマ分解[Rao, C. N. R., Seshadri, R., Govindaraj, A. & Sen, R. 「フラーレン、ナノチューブ、オニオン、及び関連カーボンの構造」、Mater. Sci. & Eng. R-Reports 15, 209-262 (1995)]によって達成可能である。これらの技術は全て、高温(ナノチューブで少なくとも700℃-800℃、フラーレンで少なくとも1000℃)、真空系、ガス流、及び複雑な機器を必要とする。収率は比較的低く、生成物は純化を必要とする。これらの理由から、カーボンナノチューブ及びフラーレンの作製は依然高価で、環境に優しくない。

【0007】天然に発生するフラーレンが、例えば落雷[Daly, K., T. Buseck, P. R., Williams, P. & Lewis, C. F. 「閃電岩からのフラーレン」、Science 259, 1599-1601 (1993)]、隕石の衝撃[Becker, L. et al. 「18.5億年前のSudbury 衝撃構造におけるフラーレン」、Science 265, 642-645 (1994)]、及び野火[Heymann, D., Chibante, L. P. F., Brooks, R. R., Wolbach, W. S. & Smalley, R. E. 「第三白亜紀の境界層におけるフラーレン」、Science 265, 645-647 (1994)]など極端な条件下にさらされた岩石中にわずかな量ながら発見されてきた。極端な条件下にさらされた証拠のないカーボン含有量の多い岩石であるシュンガ石について報告されたフラーレンの存在[Buseck, P. R., Tsipursky, S. J. & Hettich, R. 「地質学的環境からのフラーレン」、Science 257, 215-217 (1992)]は、他の研究者たちによって確認されなかった[Ebbesen, T. W. et al. 「岩石中におけるフラーレンの起源」、Science 268, 1634-1635 (1995)]。これらの地質学的研究は、フラーレン分子が極めて高いエネルギープロセス中でのみ形

成可能であることを示している実験室的実験の結果とよく合致するように思われる。しかしながら、地質学的条件下におけるフラーレンの挙動は、実にごく最近の研究で確認され始めたものでまだ幅広く研究されていないため、そのような結論は間違っているかもしれない。Fang et al. [Fang, P. H. et al. 「中国雲南省の炭坑で発見されたフラーレン」、Innov. Mater. Sci. 1, 129-134 (1996)] は、中国産の石炭の中にフラーレンを発見した。また最近、Osawa et al. [Osawa, E. et al. 「石炭及び炭素質岩石中におけるフラーレン、カーボンナノチューブ及びナノ粒子の観測」、Nature, 提出済み (1999)] は、カーボンナノチューブが石炭及び炭素質岩石中に存在すると報告している。

【0008】カーボンナノチューブは、熔融塩中の電気分解によってすでに合成されている [Hsu, W. K. et al. 「凝縮相ナノチューブ」、Nature 377, 687 (1995)]。また、非晶質カーボン [Gogotsi, Y. G. & Yoshimura, M. 「水熱反応条件下におけるカーバイド上でのカーボン膜の形成」、Nature 367, 628-630 (1994)] 及びダイヤモンド [Zhao, X. Z., Roy, R., Cherian, K. & A. Badzian, A. 「金属-C-H₂O系におけるダイヤモンドの水熱反応成長」、Nature 385, 513-515 (1997)] が水熱反応条件下で作製可能なことも示されている。カーボンフィラメントの水熱合成は、基板上のよく揃った配列 [Gogotsi, Y. G. & Nickel, K. G. 「高温及び高圧下におけるパラホルムアルデヒドからのフィラメント状カーボンの形成」、Carbon 36, 937-942 (1998)] を含め、水熱合成の技術が複雑なカーボン構造を成長させる可能性を有することを実証した。しかしそれらのフィラメントは周期的な円錐状の空所を含み、一般的なカーボンナノチューブよりも厚かった [Gogotsi, Y. G. & Nickel, K. G. 「高温及び高圧下におけるパラホルムアルデヒドからのフィラメント状カーボンの形成」、Carbon 36, 937-942 (1998)]。物質処理における水熱合成の長所 [Eckert, C. A., Knutson, B. L. & Debenetti, P. G. 「化学及び物質処理用溶媒としての超臨界流体」、Nature 383, 313-318 (1996), Yoshimura, M. & Byrappa, K. 「結晶成長及び物質処理のための水熱技術」、(Andrew Williams and Noyes Inc., 米国ニュージャージー州、2000) 発行] 及び水熱カーボンが低い温度 (> 200°C) で作製可能であること [Gogotsi, Y. G. & Yoshimura, M. 「水熱反応条件下におけるカーバイド上でのカーボン膜の形成」、Nature 367, 628-630 (1994)] を考慮すると、水熱合成の方法はフラーレン及び／又はカーボンナノチューブの合成について、非常に有望であると思われる。また、新たなカーボン同素体の水熱的挙動の研究が、それらの物質の天然埋蔵を探求している地質学者たちにとって非常に重要なカーボン同素体の形成／安定性／分解条件に関する情報をもたらすであろう。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】フラーレン及びカーボンナノチューブの天然埋蔵の存在とその低温における高収率の合成は、それらカーボン物質が多く応用分野を有しているために科学的に極めて重要な課題である。これまで、上記カーボン物質は極端な条件下で作製され、合成された生成物は純化が必要であった。また自然界では、ごく少量のフラーレン及びナノチューブが見つまっているに過ぎない。

【0010】本発明の目的は、フィラメント状カーボンを提供することにある。本発明の別の目的は、金属触媒の存在下で水熱C-O-H流体からナノチューブの合成を行うことにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】新規な方法である水熱合成に基づき、温度500-900°C、好ましくは700-800°C、圧力30-200MPa、好ましくは60-100MPaにおいて、ニッケルの存在下でポリエチレン／水の混合物を用いることによって、多層構造で、開放端を有する、閉じたカーボンナノチューブが得られた。数個から100個のカーボン層の壁厚を有するナノチューブが生成された。すべての水熱ナノチューブの重要な特徴として、大きな内径20-500nmの約10%である小さい壁厚を有している。この特徴は水熱ナノチューブを、将来におけるマイクロ及びナノ流体デバイスの配管に用い得る有望な候補とするものである。ナノチューブはレーザーで所望サイズに切断可能である。単一ナノチューブのラマン顕微分光分析は、高解像度TEMと合致するよく揃った微晶質グラファイト構造を呈する。

Ni粒子の存在下で観測された高濃度のナノチューブは、各種の応用分野のために、大量の多層ナノチューブを低コストで生産するのに、水熱合成が有望なことを実証している。水熱反応条件下におけるナノチューブの作製は、ナノチューブが水熱反応条件下で形成された石炭や天然のグラファイト埋蔵層に存在するかもしれないことを示唆している。

【0012】フラーレン及びカーボンナノチューブの天然埋蔵の存在とその低温における高収率の合成は、それらカーボン物質が多く応用分野を有しているために科学的に極めて重要な課題である。これまで、上記カーボン物質は極端な条件下で作製され、合成された生成物は純化が必要であった。また自然界では、ごく少量のフラーレン及びナノチューブが見つまっているに過ぎない。ここでは、200°Cと800°Cの間の温度、100MPa以下の圧力という地質学的環境では一般的な水熱反応条件下における、ニッケルの不在及び存在に応じたC₆₀の挙動について記述する。水熱流体の存在下におけるC₆₀の安定性と分解の範囲が確認され、ニッケル粒子の存在下におけるカーボンナノチューブの形成が示された。本発明者による研究の結果は、水熱反応系の影響を受け

た地球の地殻の領域における天然カーボンナノチューブの存在、及び高温の水性流体にさらされた岩石中におけるフラーレンの不在を説明するものである。

【0013】本発明の主旨は、水熱反応条件下で形成されたフィラメント状カーボンにある。前記フィラメント状カーボンは、多層構造で、開放端を有する、閉じたカーボンナノチューブである。前記ナノチューブは、数個から100個のカーボン層の壁厚で生成される。

【0014】前記ナノチューブは、重要な特徴として大きな内径20-500nmの約10%である小さい壁厚を有している。前記ナノチューブは、ラマン顕微分光分析により、高解像度TEMと合致するよく揃った微晶質グラファイト構造を呈する。

【0015】前記水熱反応条件はポリエチレン/水の混合物で与えられる。前記水熱反応条件はニッケルの存在下におけるポリエチレン/水の混合物で与えられる。前記水熱反応条件は温度500-900℃、好ましくは700-800℃、圧力30-200MPa、好ましくは60-100MPaで、ニッケルの存在下におけるポリエチレン/水の混合物で与えられる。

【0016】

【発明の実施の形態】実施例1

実験：カーボンを含んだ各種の物質を純粋な化学物質あるいは水と混合した形で用いて、C-O-H状態図

(図1)の適切な領域を得ることができる。C-H-O流体の迅速な形成及び平衡化のための低コストで取り扱いが便利はカーボン源として、ポリマー(例えばポリエチレン)が使用可能である。多くの実験作業は、米国シカゴ州のイリノイ大学で行われた。

【0017】ポリエチレン(PE)の試料を、脱イオン水と共に、直径3-5mm及び長さ10-50mmのAuカプセル内に入れた。水の量は、ポリエチレンの重量の0から10倍まで変化させた。3%のNi金属粉末をカプセル内に加えた。これは、鉄族の金属がナノチューブの気体相からの成長の触媒として作用することが知られているからである。カプセルは、ステライト超合金製のタトル(Tuttle)型管状容器内で、200MPaまでの蒸留水の圧力下で加熱した。この例の処理では、温度を700℃-800℃に2-170時間の間保持した。

【0018】ナノチューブの組成及び構造を、カーボン同素体を識別するための最も簡単で最も強力な技法であるラマン分光分析と、電子顕微鏡とを用いて調べた。Arイオンレーザ(励起波長514.5nm)を備えた、Renishaw 2000 ラマン顕微分光計を用いた。使用したTEMは、格子分解能0.14nm(点分解能0.17nm)を有するJEOL 3010(300kV)であった。また、倍率500,000倍までのJSM-6320Fを、電界放出SEM(FESEM)として使用した。この装置を使えば、その対物レンズ設計により、低加速電圧での高解像度が可能である。さらに顕微鏡には、軽元素X線検出アナライ

ザーを含むNoran Voyager EDX システムも装備し、これをナノチューブの元素分析に用いた。MWNT はアセトンまたはトルエン中に分散し、ラマン及びFESEMを用いた分析ではSiウェハまたは研磨したアルミニウムサンプルホルダー上に付着させ、TEM分析ではレース状のカーボングリッド上に付着させた。

【0019】結果：PEを用いた水熱反応実験において、MWNT が豊富な量で見いだされた(図2)。得られたMWNT は一般的に、70個までのフリンジを含む壁(壁厚25nm)、30から200nmまでの外径、160nmまでの内径を有していた。一方、別の一連の実験では、500nmの直径とこの直径の約10%の壁厚とを有するチューブが得られた。直径対長さの比は、

(50mmまで)数百に達した。チューブは先端から末尾まで中空で(図2)、ほとんどが閉じており、一部が開放していた。つまりこの例では、水熱反応MWNT が生成可能であっただけでなく、既知のうち論証可能な最大の内径/壁厚比を有するMWNT も得られた(図2)。

【0020】ニッケル粒子に対するチューブの、自明なあるいは一貫した関連は認められなかった。ごくわずかなナノチューブだけが、先端にNiナノ粒子を含んでいた。一部のチューブは、テーパ状壁を有する開放端を呈し、フリンジの数は全体を通じ5個の可視フリンジにまで減少していた(図2B)。一部のケースでは、格子フリンジがチューブの縦軸に対し傾斜しており、ラセン性を有することを示していた。

【0021】図3は、Siウェハ上に分離生成された単一ナノチューブのラマンスペクトルを示す。回折限界の見かけ直径は約1μmであったが、ナノメータ径のMWNTをその実際の直径にも拘わらず、1000倍でウェハの全表面上に見ることができた。このスペクトルの顕著な特徴として、ほぼ1620cm⁻¹に肩バンドがある一次バンドをほぼ1580cm⁻¹に含んでいる。一次バンドは一般に、グラファイトの最も高い光学的分岐の中央域最大値である1582cm⁻¹G点周波数と比べて下方にシフトしており、レーザビームによる加熱によっては1563cm⁻¹位まで下がることもある。最も低いレーザ出力において、ナノチューブは微晶質グラファイトと類似のスペクトルを生じる。また別の顕著な特徴は、約1350cm⁻¹における弱いバンドと、ほぼ2700cm⁻¹(1350cm⁻¹)及び3248cm⁻¹における二次特徴と、1350+1600=1950cm⁻¹における組み合わせモードである。本発明者は、全てのMWNTについて同じスペクトル特性を見いだした。そのスペクトル特性は、微細素地加工を施したグラファイト電極材料から得られるスペクトルと近似している(図3)。ナノチューブのGバンド(1579cm⁻¹)の最大半値における全幅(FWHM)は約28cm⁻¹で、これに対し微晶質グラファイト(1580cm⁻¹)では18cm⁻¹、グラファイト(1581cm⁻¹)では14cm⁻¹である。この結果は、ナノチューブの性質がグラファイトと極めて似てい

るが、完全な結晶質でないことを示したTEMの観測結果と合致している。水熱生成されたナノチューブで測定されたラマンバンドの相対強度は、アーク放電法を用いて得られたものと一致し、4000℃で生成されたナノチューブと同様の完全度を有することを示している。

【0022】さらに、ナノチューブは空気中で急速に酸化するため、最大強度のレーザービームで容易に切断可能である。この点は、閉じたチューブを開いたり、それらを各種の応用に適したサイズに切断するのに便利である。

【0023】検討：カーボンナノチューブの合成技術に応じて変化するいくつかの成長メカニズムが、Ebbesenの概説に見られるように提供されている。ナノチューブの形状(図2)の解析は、グラファイト構造の開放端に位置した原子が水熱流体からカーボンを捕獲するための活性サイトを提供する開放端成長メカニズムを裏付けるものである。しかし、Niを含有する閉じたチューブの存在は、超臨界流体中で1つより多いメカニズムが作用する可能性を示唆している。分子力学的な研究の結果は、2層のナノチューブが準安定のエネルギー最小状態に留まり、閉じるのを妨げられていることを示している。ナノチューブの閉鎖は、先端において湾曲する幾何学的形状を生じる五員環によって発生可能である。またナノチューブは、開放チューブ端の周辺にカーボンの六員環、五員環及び八員環が付加することによって成長することができる。水熱環境は芳香族炭化水素を含んでおらず、水熱合成条件下ではCH₄及びCOが固体カーボンと平衡状態にあるため、これらの種からのナノチューブの成長が考えられる。カーボンナノチューブの太さは、成長するチューブの外面上におけるグラファイトベース面の島成長によって増大する。カーボンナノチューブの触媒作用成長については、いくつか別個のモデルが導かれている(金属触媒によるアセチレンの分解など)。本発明者は、パラメータに依存するラセン成長メカニズムが球状、円錐状、あるいはほぼ平行層の成長パターンをもたらすものと想定している。

【0024】幅広い隙間を有するため、水熱ナノチューブはマイクロ及びナノ流体デバイスや、チップ上の化学プラントとして興味深い。マイクロ／ナノ流体学は、非常に有望なマイクロ工学の新しい1つの分野である。本例のナノチューブの最も細いものと同じ範囲の直径(33nm)のMWNTは、1.8TPaのヤング率と14.2(8GPa)の曲げ強度を有することが実証されており、従ってマイクロ流体及びMEMSの応用への有望な可能性を有している。約1mmの特徴によって限界があるフォトリソグラフィではナノサイズのチャンバや隙間は作れないので、ナノ流体デバイスを可能とするにはナノパイプを使用する必要がある。ナノチューブの使用は、層流にとって最適な円筒状チャネルの生成にも有効であろう。また、ナノ流体チップ間の相互接続あるいはチップと分析

対象(例えば細胞)との間の相互接続も、ナノパイプを利用して可能になる。

【0025】ナノスケールでの流体力学はまだ充分開発されておらず、実験データも少ない。しかしながら、毛細管力によってナノチューブで流体を吸引可能なことは知られている。一般に、カーボンナノチューブの内径は10nm以下で、その壁厚は内径を越えているため、断面のわずかな部分だけが流体応用チャネルに使える。数nmの開口内では液体の分子とナノチューブの壁との相互作用が強く、どんなものも貫通して流れるのは不可能と見られる。4nmより小さい内径のナノチューブを、塩融解物で満たすことはできないであろう。水熱チューブ(図2)は、大きさの桁がかなり小さくなるだけで、マクロ世界で使われているパイプとはるかに類似している。約100nmのチャネルは、液体の貫流を可能とする。また金属を満たせば、次世代の電子デバイスやMEMSに適合可能なサイズのナノワイヤ及び同軸状のナノケーブルが形成される。

【0026】真空中あるいは周囲圧力下で生成されたMWNTと異なり、閉じた水熱ナノチューブは圧力下でカプセル封入された水ベースの流体を含んでいた(図2C)。水熱ナノチューブが有する微小圧力容器として機能する能力、更にTEM中の高真空(10⁻⁸ torr)下及び電子ビームによる加熱時にでも与圧流体を保持する能力は、工学的応用にとって充分な非常に高い強度及び壁の完璧さを確認させるものである。またこのことは、ナノサイズチャネルにおける流体の挙動研究、及びTEMにおける水性サンプルの解析に対してユニークな機会をもたらすものである。

【0027】最近、変性水熱環境下で形成されたフラーレンが、中国の炭坑で発見された。この結果は、自然界におけるカーボンナノチューブの形成の可能性を意味している。石炭埋蔵層の形成条件は、中程度の圧力における低または中間温度での水熱反応プロセスを含んでいるので、石炭あるいは天然の水熱グラファイト埋蔵層中にナノチューブが存在することを期待できる。

【0028】本例では、水熱反応条件下でのナノチューブのオートクレーブによる合成が実証された。カーボンナノチューブの水熱合成は、現在ナノチューブが作製されている方法を変えることになるかもしれない、より環境に優しい技術(中程度の温度と圧力における閉じられた水ベースの系、低いエネルギー消費量、及び高収率)を与える。水熱反応条件下におけるナノチューブの形成メカニズムがより明瞭に理解されれば、多量のMWNTを成長させるための条件の最適化が可能になるはずである。ナノチューブの内径が大きくなり、成長温度が低くなれば、ナノチューブの閉鎖が防がれ、長いナノチューブの成長が可能になると見込まれる。極めて長いカーボンナノチューブの制御しながらの成長が、濃度または温度傾斜下における一次元的な成長を可能とするのに必要な傾

斜型オートクレーブで可能に成るであろう。この方法は、商業的な大容量オートクレーブが用いられるなら、日産数ポンドのナノチューブの生産を行うのに有望である。

【0029】実施例2

水熱反応条件下における C_{60} の挙動：安定性、カーボンナノチューブの形成及び地質学的意味

【0030】ここでは、 200°C と 800°C の間の温度、 100MPa 以下の圧力という地質学的な環境では一般的な水熱反応条件下における、ニッケルの不在及び存在に応じた C_{60} の挙動について言及する。水熱流体の存在下における C_{60} の安定性と分解の範囲が確認され、ニッケル粒子の存在下におけるカーボンナノチューブの形成が示された。本発明者による研究の結果は、水熱反応系の影響を受けた地球の地殻の領域における天然カーボンナノチューブの存在、及び高温の水性流体にさらされた岩石中におけるフラーレンの不在を説明するものである。

【0031】フラーレン(C_{60})粉末(純度99.95%、Science Laboratories Co.、日本)を、全ての実験で用いた。このフラーレン粉末の少量サンプル($\gg 0.020\text{g}$)を直径3mmの金製カプセル(容量 $\gg 0.1-0.2\text{cm}^3$)中に入れた後、カプセルに二重蒸留水($\gg 0.3\text{g}$)を満たした。次いでカプセルを密封し、オートクレーブ(タトルーロイ(Tuttle-Roy)型)に入れた後、20分から48時間の期間 200°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 、 650°C 、 700°C 、 750°C 、及び 800°C に加熱した。ニッケル粉末(純度99.8%、Nilaco Co.、日本)を3重量%の量で一部のカプセルに添加した。水の量が固相の30%–100%(重量)であったNiを含むカプセルを、168時間の間 400°C 、 500°C 、 600°C 、及び 700°C に加熱した。試料物質は、東京工業大学でラマン分光分析とX線回折(XRD)によって、また米国シカゴのイリノイ大学研究資源センターで電界放出走査型電子顕微鏡(FESEM)と透過型電子顕微鏡(TEM)によって特徴分析を行った。

【0032】水熱的に処理したフラーレン粉末のうち、選択したラマンスペクトルを図4に示す。「入れたままの状態」と表したラマンスペクトルが、水熱処理を施さなかったフラーレン粉末に対応する。このスペクトルは、 C_{60} の特性スペクトルで、10個のラマン活性モード[Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Eklund, P. C. 「フラーレンにおけるラマン散乱」、J. Raman Spectrosc. 27, 351-371(1996)]を全て明瞭に示している。純水中において 200°C – 400°C (0.3時間–48時間)で水熱処理した後に得られた C_{60} のスペクトルは、入れたままの状態の C_{60} のスペクトルとほぼ同等で、上記の温度範囲、上記の時間における水熱反応条件では安定であったことを示している(図4)。 500°C

(168時間)、あるいはもっと高い温度であるがより短い時間、例えば 600°C (18時間)または 700°C (0.3時間)で水熱的に処理されたフラーレンから得られたラマンスペクトルにおいては、 C_{60} に固有のバンドが弱まるのに加え、新たなバンドが現れた。約 1335cm^{-1} と 1608cm^{-1} における2つの強く幅の広いバンドは、非晶質カーボンに由来している[GOGOTSI, Y.G. & Yoshimura, M. 「水熱反応条件下におけるカーバイド上でのカーボン膜の形成」、Nature 367, 628-630(1994)]。非晶質カーボンのこれらのバンド(下方シフトのDバンドと上方シフトのGバンド)の位置は、水熱形成されたカーボンについて典型的なものである。水熱形成されたカーボンにおいて約 1200cm^{-1} の位置に肩バンドが観測されているが、その起源は不明である。 600°C (48時間)、 700°C (168時間)または 800°C (0.3時間)における水熱処理後、ラマンスペクトルは何らのフラーレンも示さず、 C_{60} が完全に分解していたことを実証している(図4)。水熱処理を施したフラーレン粉末のXRDパターンは、ラマンスペクトルとよく合致していた。フラーレンの分解を示す新しい幅広ピークはほぼ 24.5° と 43.5° で、これらはグラファイト状カーボンに起因すると考えられた(図5b)。異なる条件下において水中で水熱処理された C_{60} のラマンスペクトルとXRDパターンは共に、水熱処理の温度及び時間が増大するにつれ、 C_{60} フラーレンが徐々に分解することを示している。 C_{60} フラーレンが安定性を有する最高温度は、 100MPa の圧力下における48時間の長さの処理後において 400°C であった。

【0033】 C_{60} 結晶は水熱処理中、形状が著しく変化することなく(図5a)、非晶質カーボンに変換され、その一部はグラファイト化されていたが(図5b)、目に見える食刻素地を有するものもあった。ニッケルの存在下における水熱処理後のフラーレン結晶のFESEM解析は、Ni粒子の近傍でカーボンナノチューブが形成されていることを示した(図6a)。多層カーボンナノチューブは円形断面を有し、外径は30–120nm、一般的には30–40nmの範囲で、壁厚は5nmであった(図6b)。カーボンフィラメントの壁厚は4–40nmの範囲で、これは10–100個のグラファイト層に対応している。高解像度のTEMは、ナノチューブの壁において、よく揃っているが理想状ではないグラファイト層を示している(図6b)。一般に、ニッケル粒子に対するチューブの、自明なあるいは一貫した関連は認められなかった。ごくわずかなナノチューブだけが、先端にNiナノ粒子を含んでいた。一部のケースでは、格子FRINGEがチューブの縦軸に対して傾斜し、ラセン性を生じていた。

【0034】ここでの結果から得られる重要な意味は、カーボンナノチューブの水熱合成の可能性である。水熱

技術は通常、固体処理によるよりもはるかに高い均質性を有し、且つ気体または真空処理よりも高い収率（速い成長速度）を有する生成物を与える。溶媒／溶質系には幅広い各種の組み合わせが存在する〔Eckert, C. A., Knutson, B. L. & Debenedetti, P. G. 「化学及び物質処理用溶媒としての超臨界流体」、Nature 383, 313-318 (1996)、Yoshimura, M. & Byrappa, K. 「結晶成長及び物質処理のための水熱技術」、(Andrew Williams and Noyes Inc., 米国ニュージャージー州、2000) 発行〕。生成物の充填、輸送、混合及び／又は分離の点から、液他の方が有利であろう〔Yoshimura, M. & Byrappa, K. 「結晶成長及び物質処理のための水熱技術」、(Andrew Williams and Noyes Inc., 米国ニュージャージー州、2000) 発行〕。液体は、閉じた系における循環／再循環及び物質処理に完全に適合している。さらに液体は、特に水熱反応条件下において、拡散、吸着、反応速度及び結晶化（核形成と成長）の加速の可能性を与える〔Yoshimura, M. & Byrappa, K. 「結晶成長及び物質処理のための水熱技術」、(Andrew Williams and Noyes Inc., 米国ニュージャージー州、2000) 発行〕。超臨界状態下において、流体は液体と気体両方の長所の一部を有している。超臨界流体における拡散は液体におけるよりも高く、粘性は低いため、質量輸送が高まる〔Eckert, C. A., Knutson, B. L. & Debenedetti, P. G. 「化学及び物質処理用溶媒としての超臨界流体」、Nature 383, 313-318 (1996)〕。

【0035】本発明は、ナノチューブが水熱反応条件下で形成可能なことを実証すると共に、複雑さがより低いカーボン源の可能性を示唆している。カーボンナノチューブの大規模で、低温つまり低コストの合成は、これらの物質の幅広い応用へ向けての大きな一歩となろう。本発明のナノチューブは、カーボンアーク放電法によって形成される一般的なカーボンナノチューブ（通例直径2－25 nmで、内部の中空径1－3 nm）〔Ebbesen, T. W. 「カーボンナノチューブ」、Ann. Rev. Mater. Sci. 24, 235-264 (1994)〕よりもわずかに太く、それより大きい中心空所を有している。本発明のナノチューブの品質は、水熱技術によるカーボン同素体のユニークな種類を合成できる可能性を示しており、これが水熱合成法の別の利点である。

【0036】一方、本発明の結果は、非常に重要な地質学上の意味も有している。50°と500℃を十分に越える間の温度を有する水熱溶液は、地球の地殻内で一般的で広く分布している〔Pirajno, F. 「水熱的な鉱物埋蔵層」、(Springer-Verlag, 独国ベルリン ハイデルベルグ、1992)〕。地球の表面下を循環している水熱流体は、浸出、輸送、それらの鉱物成分の沈殿、あるいは既存鉱物の水熱変質によって、さまざまな地質学的プロセスに係わっている〔Pirajno, F. 「水熱的な鉱物埋蔵層」、(Springer-Verlag, 独国ベルリン ハイデルベルグ、1992)〕。

水熱活性度の条件は、水熱系の種類に依存している。例えば、隕石による水熱系の場合、温度は通常400℃を越えないが、海底床の水熱系の場合には350℃から500℃を超える範囲となる〔Pirajno, F. 「水熱的な鉱物埋蔵層」、(Springer-Verlag, 独国ベルリン ハイデルベルグ、1992)〕。特に、1000℃近くになる高温の水熱活性度は、主な揮発性流体としてH₂Oを含む、変性及びマグマ系と関連している〔Pirajno, F. 「水熱的な鉱物埋蔵層」、(Springer-Verlag, 独国ベルリン ハイデルベルグ、1992)〕。

【0037】C₆₀を用いた本発明の実験は、地質学的スケールから見て非常に短い時間で実施された（地質学的プロセスの場合の長年の期間に比べてわずかに数時間）。にも拘わらず、フラーレンは400℃より高い温度での水熱処理に耐えられなかった。フラーレンはH₂Oなしで極めて高温において安定性を示すため、このことは驚きに値する。分子力学的研究は、C₆₀が4000℃を優に越えると不安定になることを示している〔Zhang, B. L., Wang, C. Z., Chan, C. T. & Ho, K. M. 「カーボンフラーレンの熱的崩壊」、Phys. Rev. B48, 11381 (1993)〕。C₆₀結晶を用いた実験は、不活性雰囲気中において700℃－950℃でフラーレンが非晶質カーボンに分解することを示している〔Stetzer, M. R., Heiney, P. A., Fischer, J. E. & McGhie, A. R. 「固体C₆₀の熱的安定性」、Phys. Rev. B 55, 127-131 (1997)〕。しかし本発明の結果は、純水がフラーレンの分解を強く促進することを示している。このプロセスは動力学的に制御されているので、水熱処理の時間がはるかに長くなれば、安定性の範囲はもっと低い温度の方に移動すると見込まれる。本発明の結果は、フラーレンが自然界にまれにしか見られない理由を説明するものであろう。つまりその理由は、カーボンを含む岩石が減多にしか起きない極端な条件にさらされる必要があるばかりでなく、C₆₀は水熱安定性が低いことにある。水熱反応条件下におけるカーボンナノチューブの形成は、水熱流体の影響を受けてきた地球の地殻中の領域で、カーボンを豊富に含む岩石内における天然カーボンナノチューブの存在の可能性を意味している。フラーレン鉱山はなおサイエンスフィクションの域を出ないと思われるが、大規模な天然ナノチューブ埋蔵層の発見は現実に近い〔Osawa, E. et al. 「石炭及び炭素質岩石中におけるフラーレン、カーボンナノチューブ及びナノ粒子の観測」、Nature, 提出済み (1999)〕。

【図面の簡単な説明】

【図1】C－O－H状態図の概略図で、平衡状態におけるカーボン安定性の境界に対する圧力の影響を示す。高圧下におけるナノチューブの成長は、周囲圧下での合成と比べ、はるかに低い系内カーボンの濃度で達成可能である。このことは、異なる構造のナノチューブ（薄壁、開放及び閉鎖のナノチューブ）を説明しており、飽和度

の低いカーボン溶液によるより良好な成長制御をもたらすものである。

【図2】ポリエチレンの、800℃、2時間での、Ni粉末の存在下における水熱処理によって生成された代表的なカーボンナノチューブのTEM顕微鏡写真。(A)に示すナノチューブの端部は、数個のグラファイトフリッジにまで減少している(B)。閉じたナノチューブ中には、流体の含まれているのが見つかった(C)。メニスカスは、水ベース流体に対するカーボンの良好な湿潤性(接触角<5度)を示している。

【図3】Siウェハ及び電極グラファイト上に分散されたカーボンナノチューブのラマンスペクトル(A)。スペクトルの比較は、水熱生成されたナノチューブがグラファイトの筒状微小結晶であることを示している。

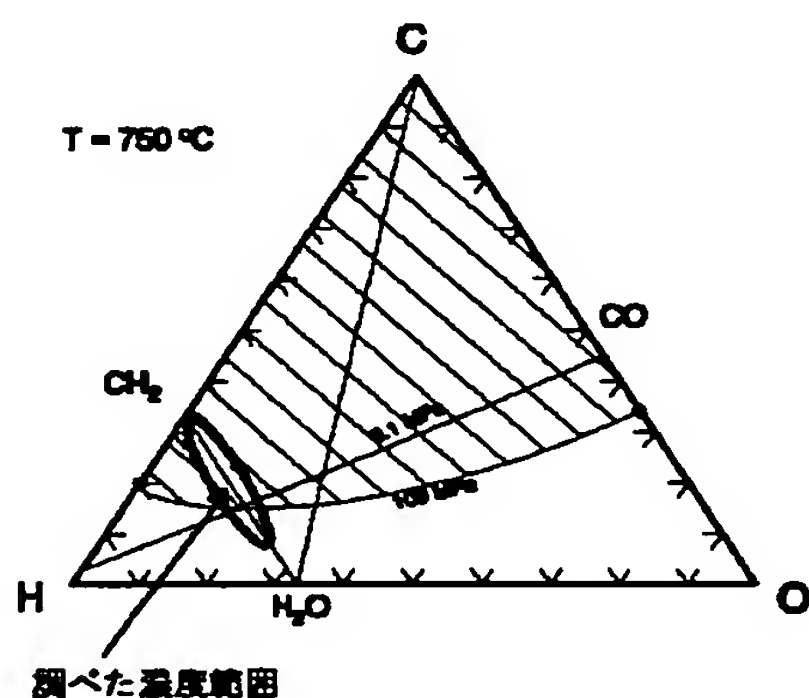
【図4】Niを含む場合または含まない場合の、100MPaにおける水中での水熱処理後のC₆₀の選択したラマンスペクトル。処理の温度と継続時間は図中に示した通りである。矢印は弱いC₆₀バンドを示す。1608c

m⁻¹と1335cm⁻¹における非晶質カーボンバンド、及び1191cm⁻¹における層バンドが示されている。その他のバンドは全てC₆₀に由来している。

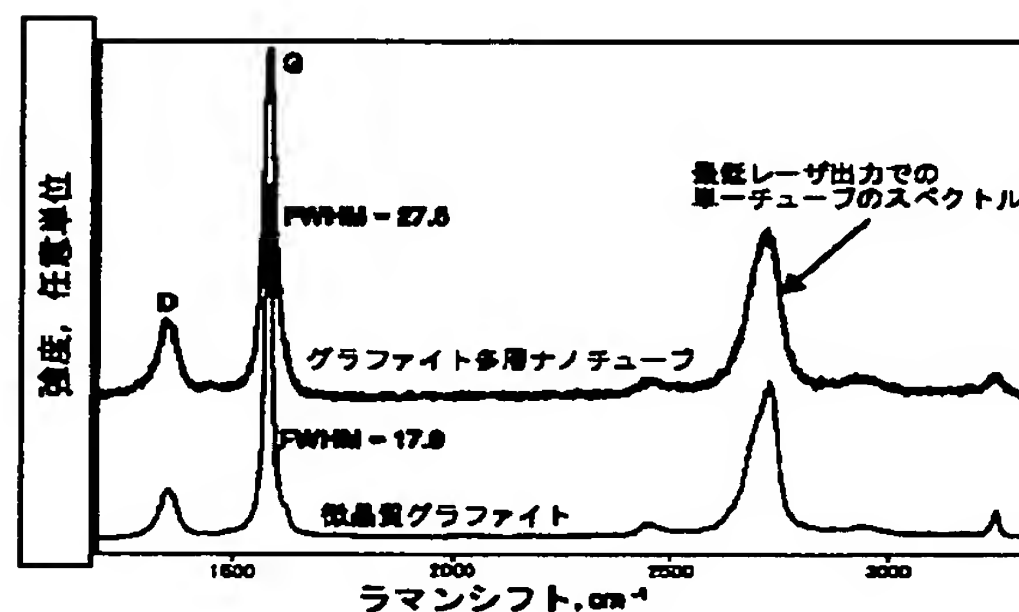
【図5】(a)水中での水熱処理(3%Ni、30%水、700℃、100MPa、7日間)で形成された非晶質カーボンの代表的なFESEM顕微鏡写真で、変換後の形状が当初のC₆₀結晶と同じであることを示している。いくつかの割れ(純粋に熱的な現象)及び食刻素地が観察された。(b)本発明の実験で形成された非晶質でグラファイト化されたカーボンのTEM写真で、グラファイト層の存在を示す。格子フリッジが秩序の乱れたグラファイトに対応する。

【図6】(a)Ni粒子の近傍におけるカーボンフィラメントを示すFESEM写真;(b)30%水、700℃、168時間でC₆₀を水熱処理して生成された代表的なカーボンナノチューブのTEM顕微鏡写真。挿入写真は、ナノチューブ壁のグラファイトフリッジを示す。

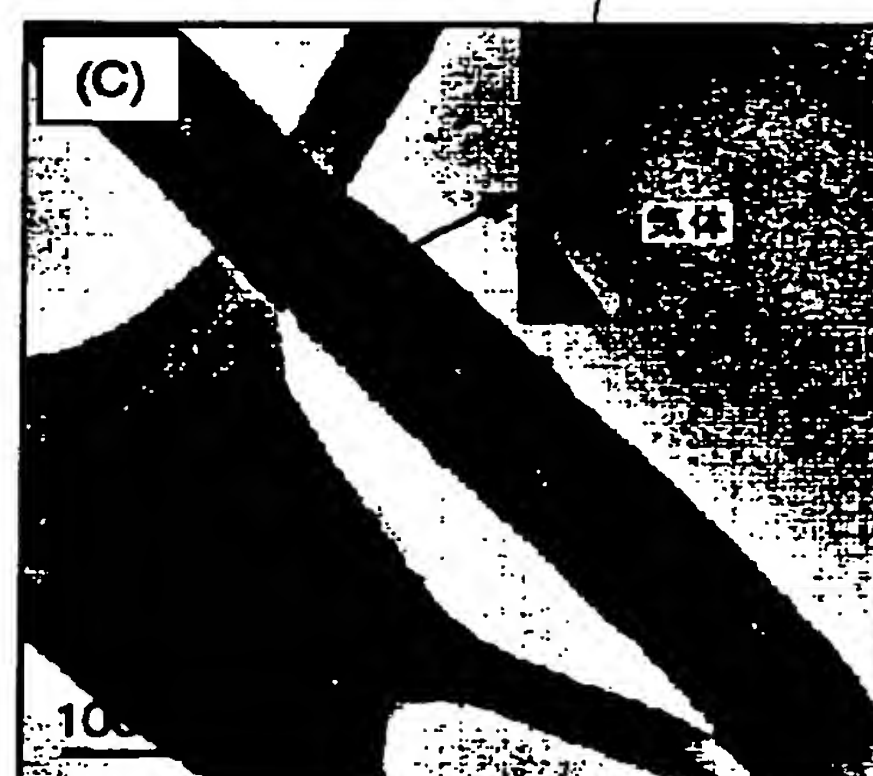
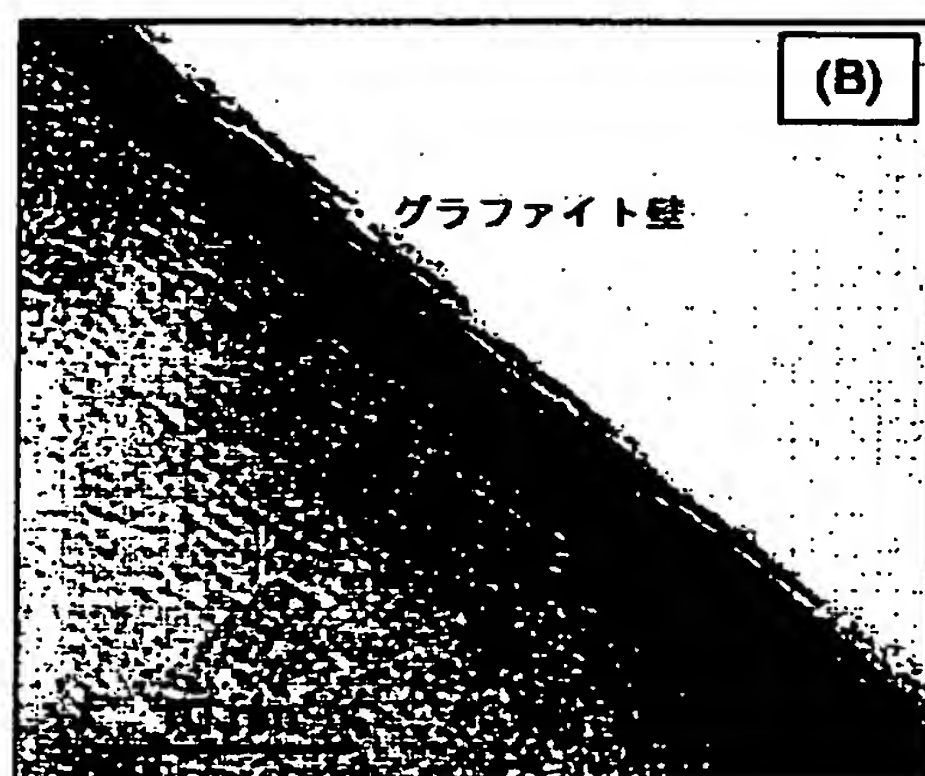
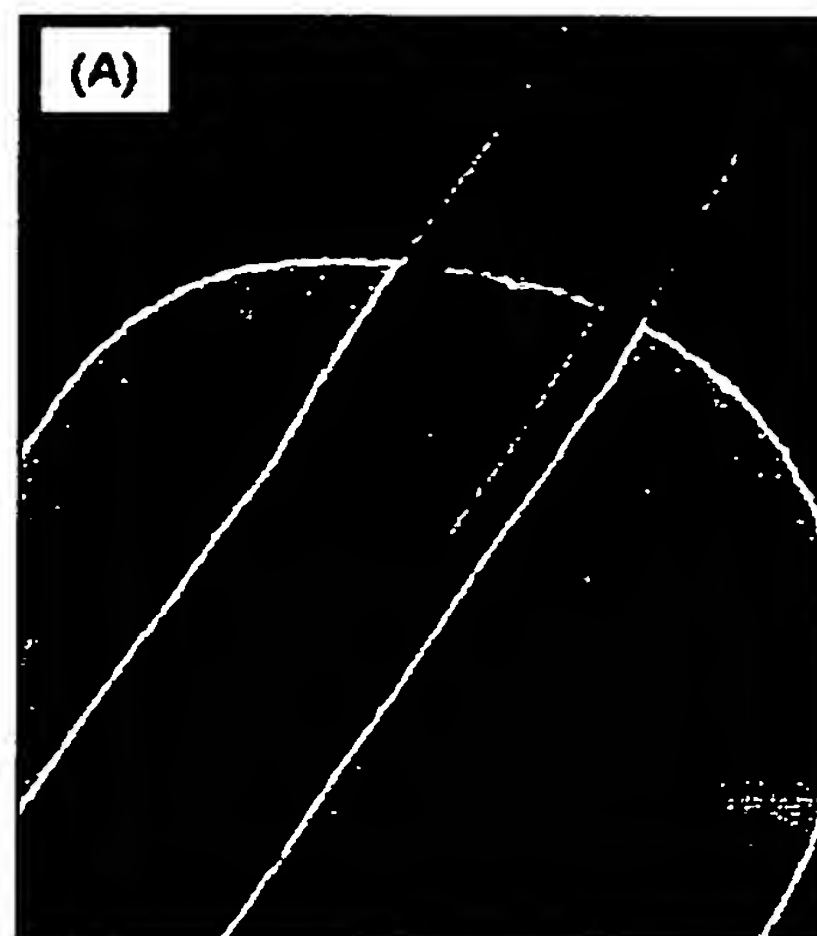
【図1】



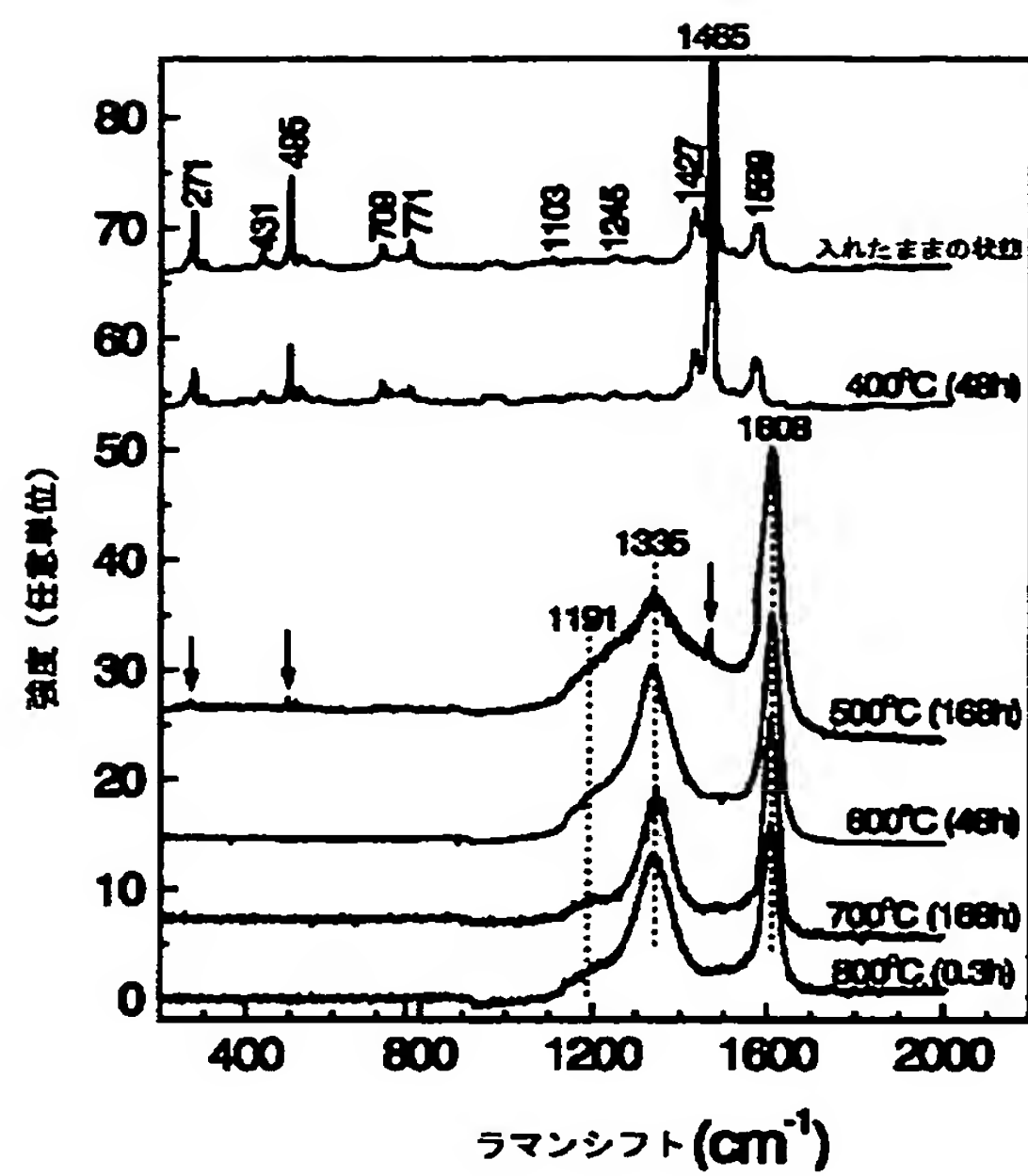
【図3】



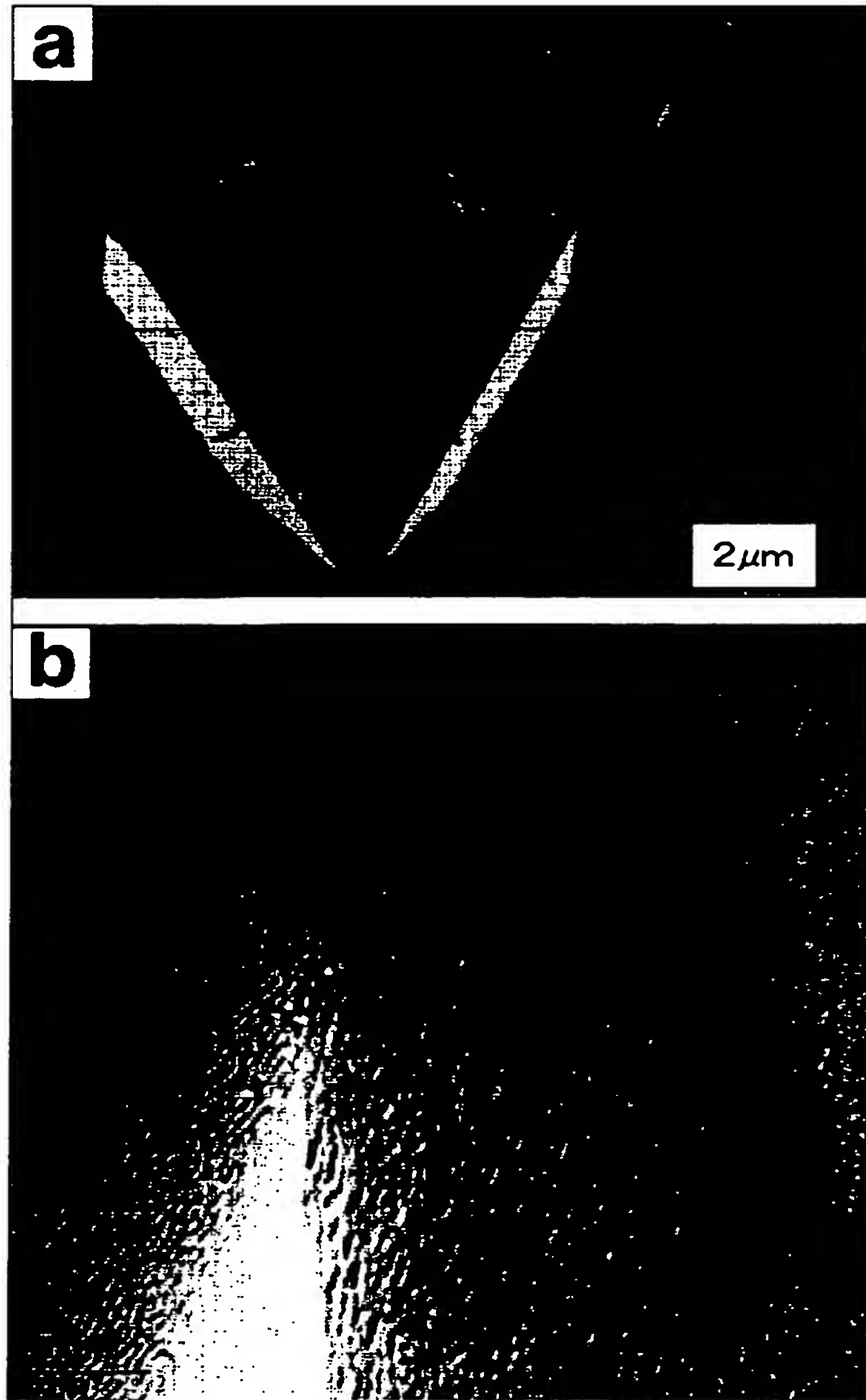
【図2】



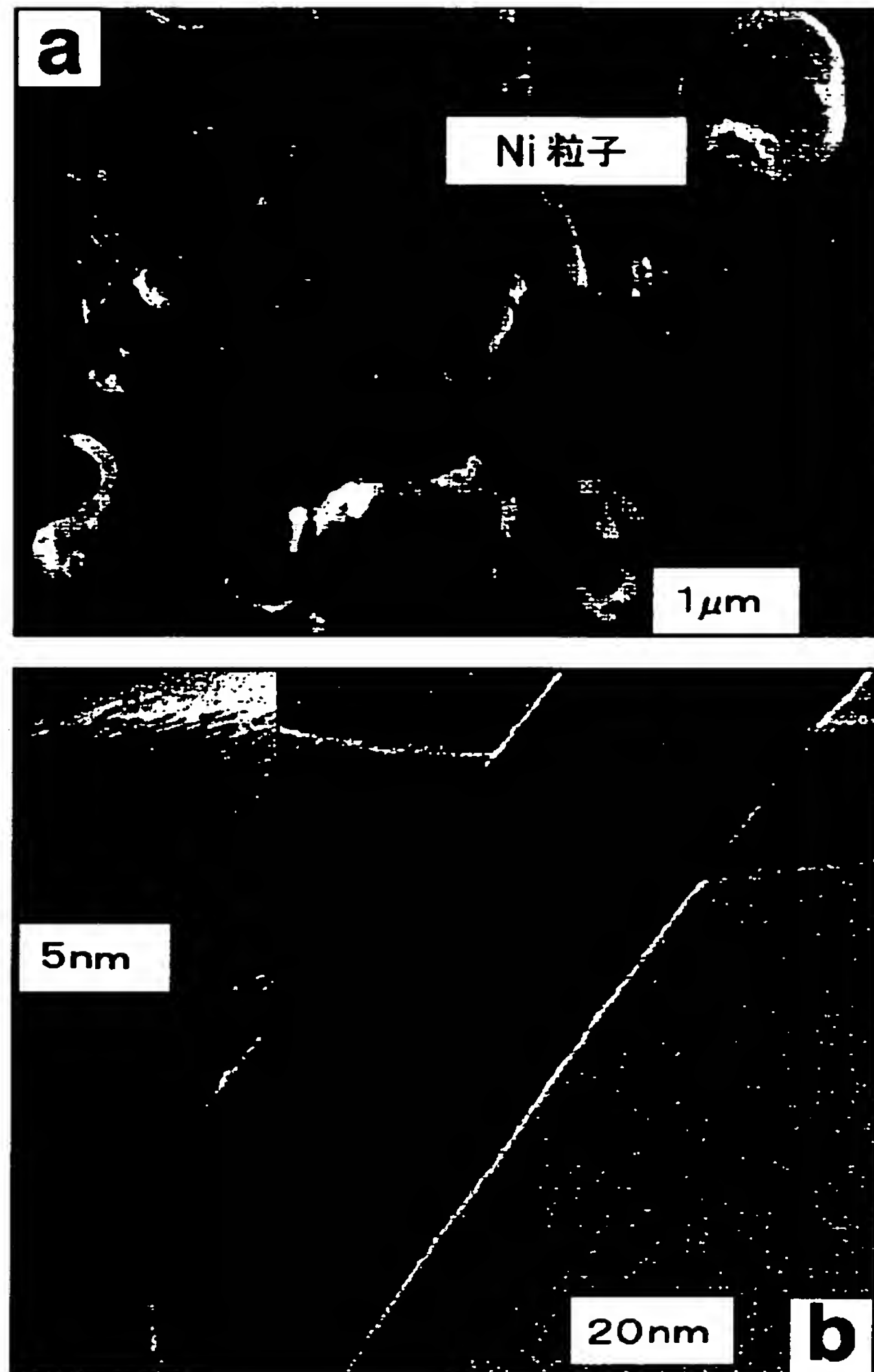
【図4】



【図5】



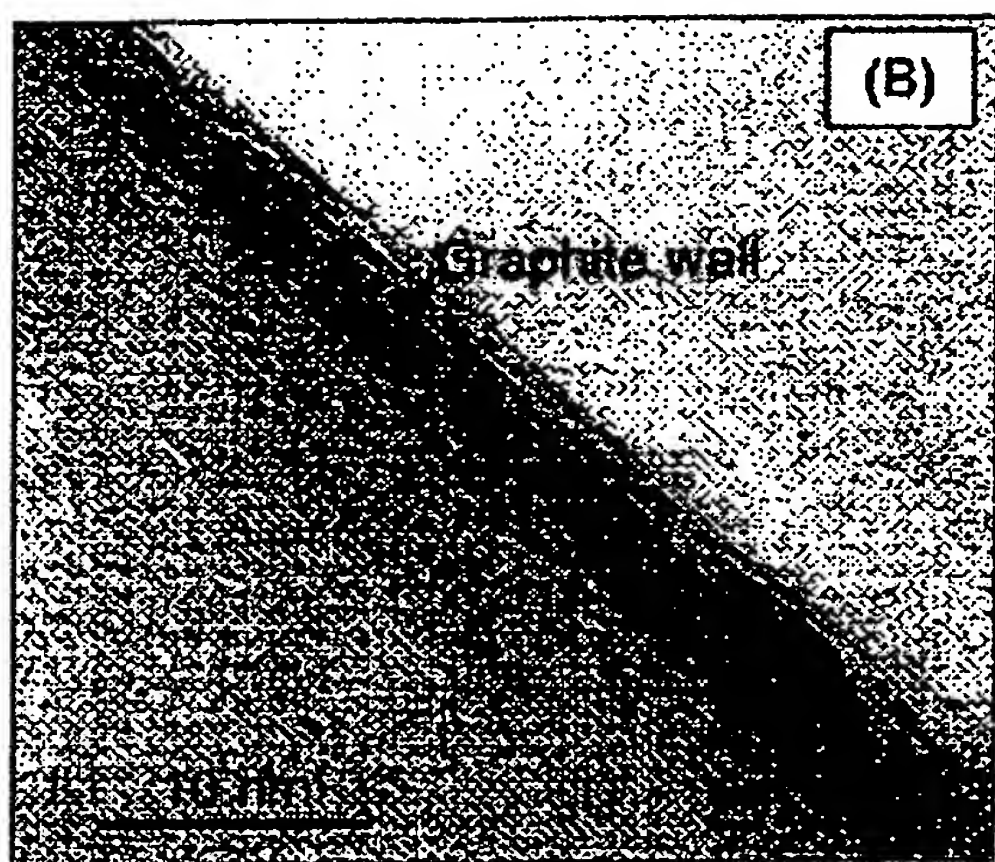
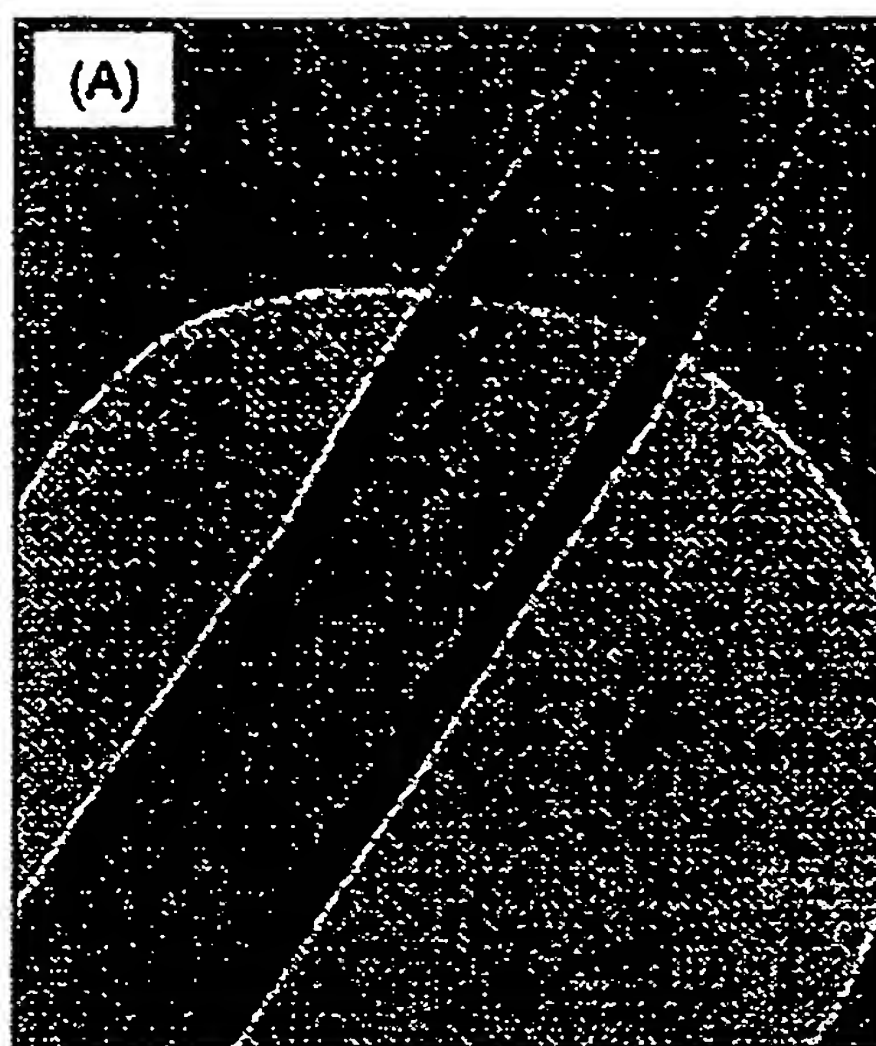
【図6】



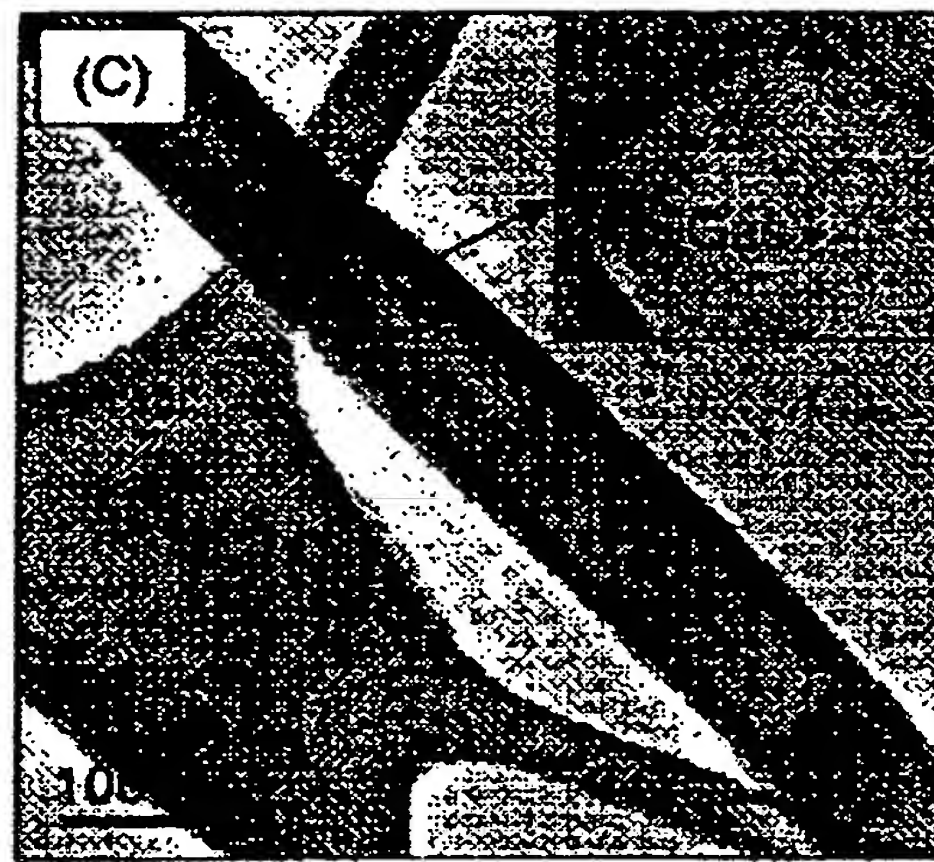
【提出日】平成12年7月31日(2000. 7. 31)
【手続補正1】
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2
【補正方法】変更
【補正内容】
【図2】

図面代用写真

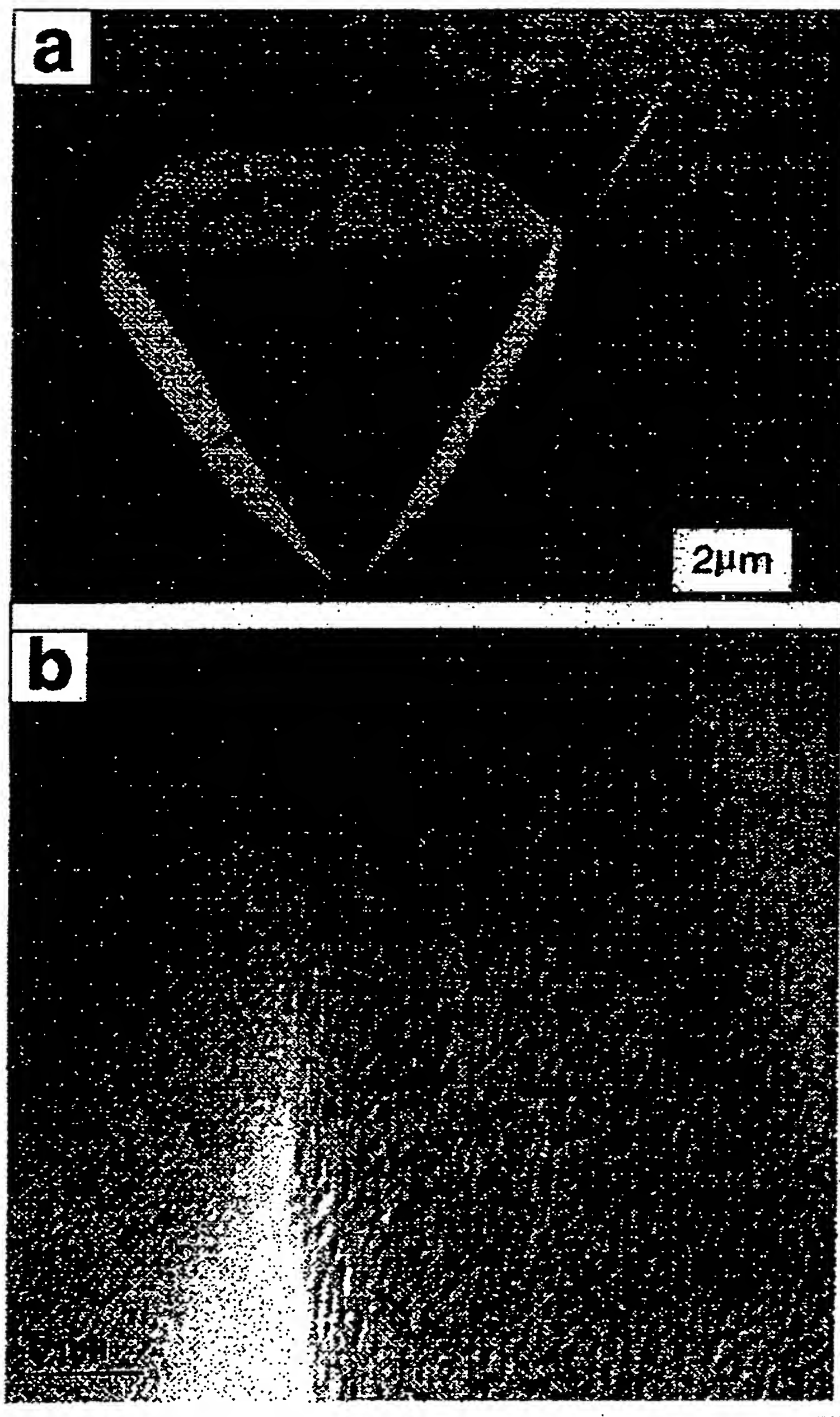


【手続補正 2】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図 5



【補正方法】変更
【補正内容】
【図 5】

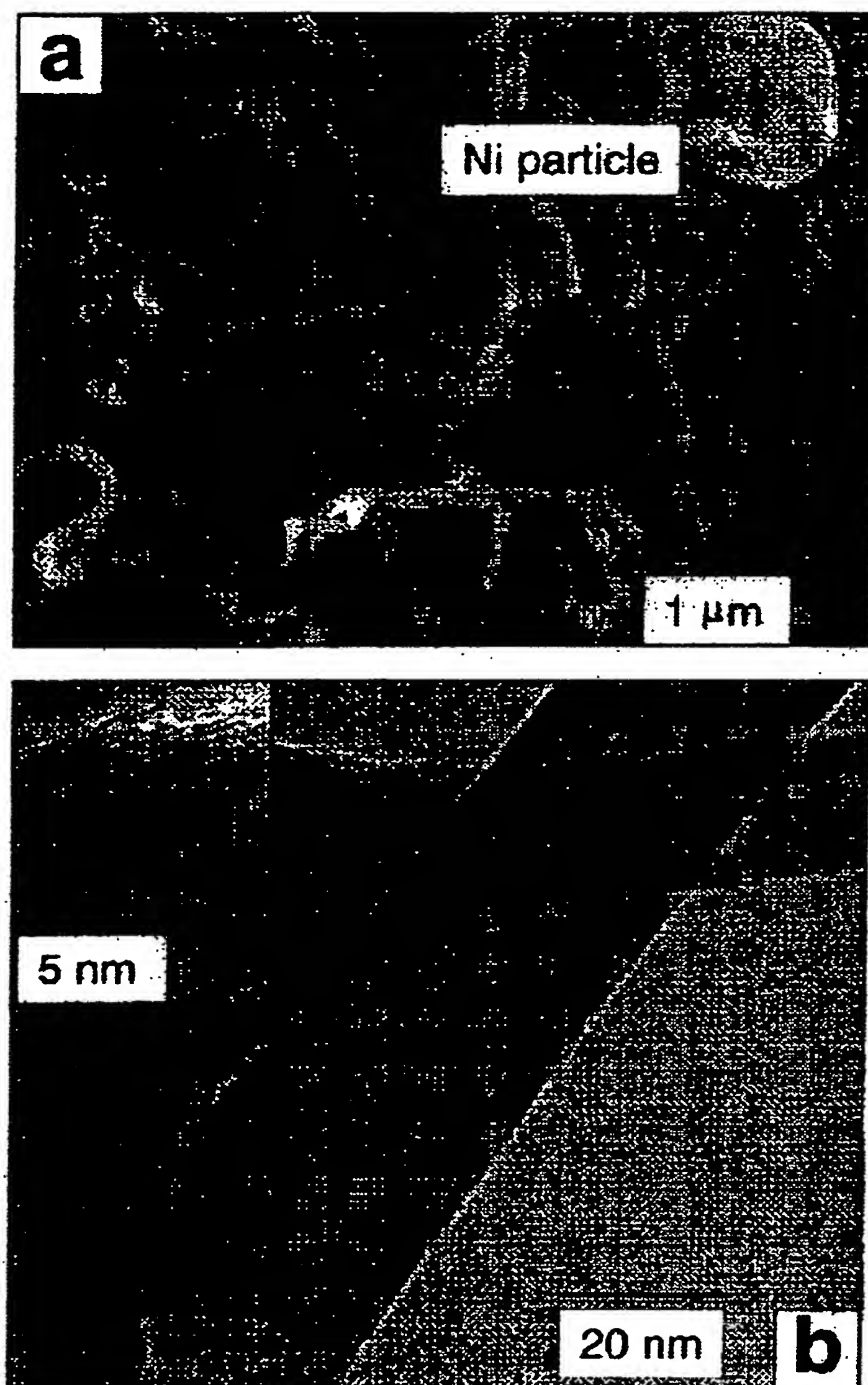
図面代用写真



【手続補正 3】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図 6

【補正方法】変更
【補正内容】
【図 6】

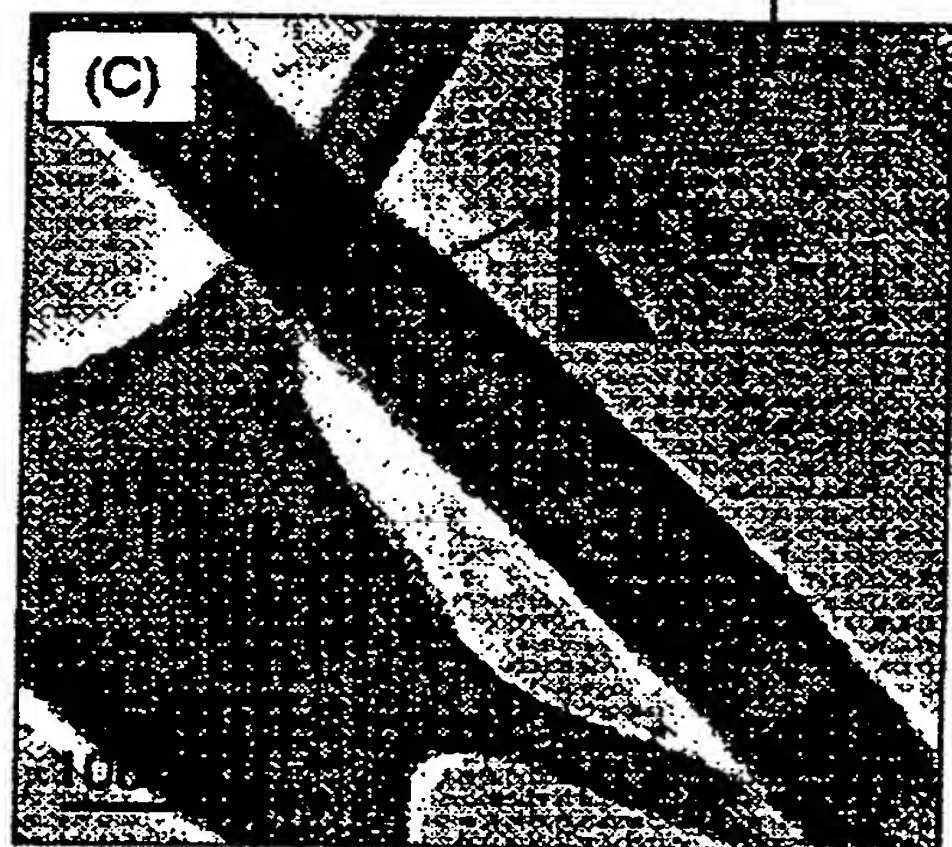
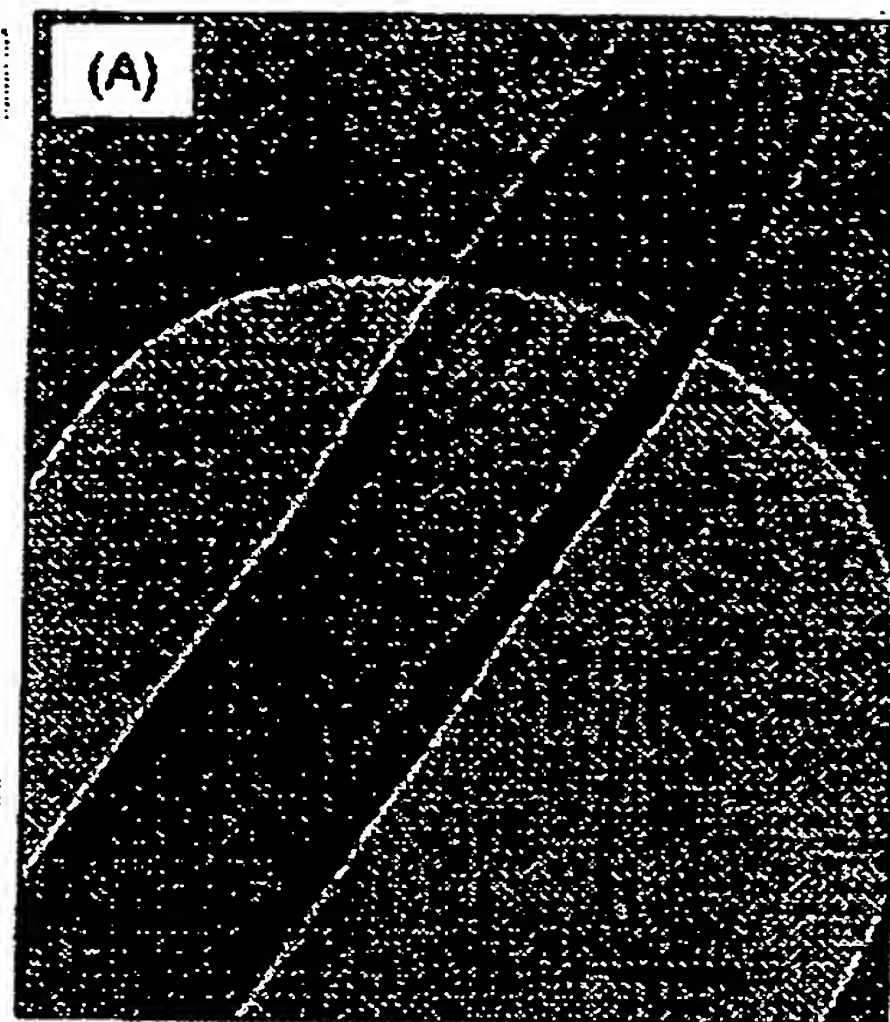
図面代用写真



【提出日】平成12年9月19日（2000. 9. 19）
【手続補正1】
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2
【補正方法】変更
【補正内容】
【図2】

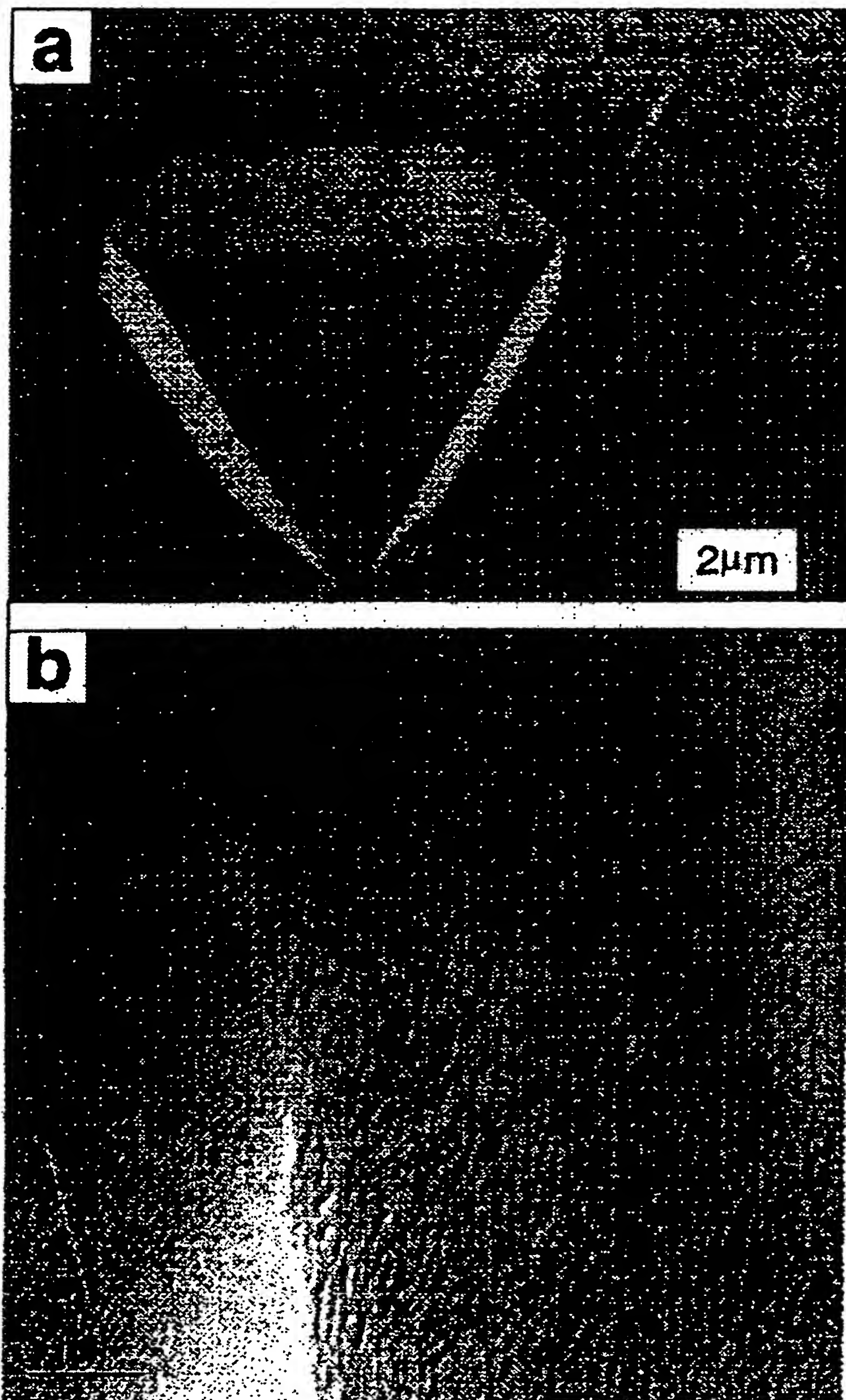
図面代用写真



【手続補正 2】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図 5

【補正方法】変更
【補正内容】
【図 5】

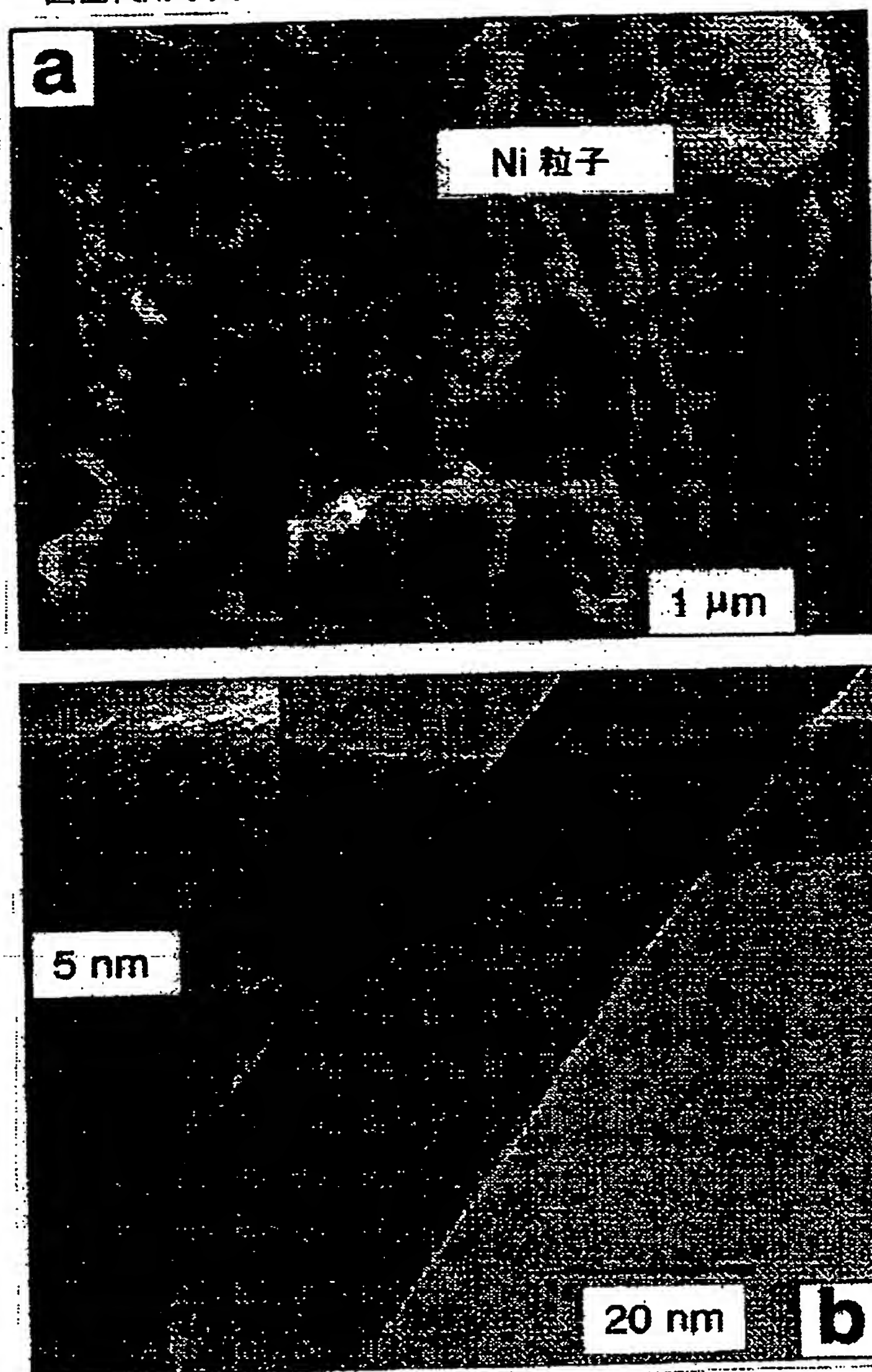
図面代用写真



【手続補正3】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更
【補正内容】
【図6】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 ヴォイチェク・エル・スハネク
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 ピ
 スカータウェイ 607 テイラー ロード
 ラトガース大学内
 (72)発明者 ユリー ゴゴッツィ
 アメリカ合衆国 イリノイ州 シカゴ エ
 ム／シー 251 イリノイ州立大学内

(72)発明者 ジョゼフ エー リベラ
 アメリカ合衆国 イリノイ州 シカゴ エ
 ム／シー 251 イリノイ州立大学内
 Fターム(参考) 4G046 CA04 CB01 CC03 CC08
 4L037 CS03 CS04 FA03 FA04 FA05
 PA06 PA11 PA17

【外国語明細書】

1 Title of Invention

Filamentous carbon and hydrothermal synthesis of it

2 Claims

1. Filamentous carbon formed under hydrothermal conditions.
2. Filamentous carbon according to claim 1, wherein filamentous carbon comprises multiwall open-end and closed carbon nanotubes.
3. Filamentous carbon according to claim 2, wherein nanotubes are produced with the wall thickness from a few carbon layers to 100 layers.
4. Filamentous carbon according to claim 2 or 3, wherein nanotubes comprises an important feature being a small wall thickness, which is about 10% of the large inner diameter of 20-500 nm.
5. Filamentous carbon according to claim 2, 3 or 4, wherein nanotubes show a well ordered graphitic structure in agreement with high resolution TEM by raman microspectroscopy analysis.
6. Filamentous carbon according to claim 1, 2, 3, 4 or 5, wherein hydrothermal conditions are under polyethylene/water mixtures.
7. Filamentous carbon according to claim 1, 2, 3, 4 or 5, wherein hydrothermal conditions are under polyethylene/water mixtures in presence of nickel.
8. Filamentous carbon according to claim 1, 2, 3, 4 or 5, wherein hydrothermal conditions are under polyethylene/water mixtures in presence of nickel at 500-900°C under 30-200 MPa pressure.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.